

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-277256

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

---

(51)Int.Cl.

B23K 20/12  
B23K 20/16  
C09D 7/12  
C09D127/12  
C09D133/08  
C09D167/00  
C09D167/08  
C09D175/04

---

(21)Application number : 10-084191

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1998

(72)Inventor : TSUCHIYA SEIJI

MISHIMA HIROYUKI

NOMURA RIYOUICHI

MATSUNO HIDENORI

---

## (54) METHOD FOR JOINING STEEL AND COATINGS USED THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide coatings used for high strength bolt joining method capable of imparting a high friction coefficient without needing a high-level chaplet and without causing a porous film.

SOLUTION: Before joining, a coating material, containing a binder of 5-20 wt.% having a mixing weight ratio (25:75) to (100:0) between a organic binder, which consists of at least one kind of synthetic resins selected from polyurethane resin, alkyd resin, polyester resin, acrylic resin and a hardener, and an inorganic binder, zinc powder or zinc alloy powder of 50-90 wt.% having an average particle size of 1-30  $\mu\text{m}$  and a particle size of  $\geq 2 \mu\text{m}$  for 50 wt.% or more and a pigment of 1-40 wt.%, is coated, thereby a coated film of 5-300  $\mu\text{m}$  dry film thickness is formed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3065986

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]** In the approach of joining a steel-materials member with a high-strength-bolt friction conjugation method at least to the plane of composition of said member Before junction, it is following paint film formation component: (A). The binder which consists of at least one sort of synthetic resin and the curing agent which are chosen from polyurethane resin, alkyd resin, polyester resin, a fluororesin, and acrylic resin (i), 5 - 20 % of the weight (B) of binders with which a weight mixing rate with an inorganic system binder (ii) consists of - (25:75) (100:0) With the mean particle diameter of 1-30 micrometers And the zinc powder with which 50% or more has the particle size of 2 micrometers or more or 50 - 90 % of the weight of zinc alloy powder, and (C) Conjugation method of the steel materials characterized by having applied the coating containing 1 - 40 % of the weight of pigments, and making the paint film of 5-300 micrometers of desiccation thickness form.

**[Claim 2]** The conjugation method of the steel materials according to claim 1 whose pigments are 2.5 or more Mohs' hardnesses.

**[Claim 3]** The following components : (A) The binder which consists of at least one sort of synthetic resin and the curing agent which are chosen from polyurethane resin, alkyd resin, polyester resin, a fluororesin, and acrylic resin (i), 5 - 20 % of the weight (B) of binders with which a weight mixing rate with an inorganic system binder (ii) consists of - (25:75) (100:0) With the mean particle diameter of 1-30 micrometers And the zinc powder with which 50% or more has the particle size of 2 micrometers or more or 50 - 90 % of the weight of zinc alloy powder, (C) Coating for spreading of the plane of composition of a steel-materials member which is characterized by containing 1 - 40 % of the weight of pigments as a paint film formation component and which is joined with a high-strength-bolt friction conjugation method.

**[Claim 4]** The coating according to claim 3 whose pigments are 2.5 or more Mohs' hardnesses.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the coating which uses a steel-materials member for the approach of joining with a high-strength-bolt friction conjugation method, and its approach. Especially this invention relates to the coating applied to the conjugation method and plane of composition of a steel-materials member which give high coefficient of friction to the plane of composition of a member by spreading.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Although a steel-materials member is joined with a high-strength-bolt friction conjugation method, a rivet conjugation method, welding process, etc. and it is built, since it excels especially in on-site workability and a rigid high joint is obtained, as for the bridge, the building, etc., the high-strength-bolt friction conjugation method usually occupies the mainstream. This high-strength-bolt friction conjugation method is a conjugation method which transmits stress according to the frictional force which binds the steel-materials member a and a' tight by the high strength bolt 1, the nut 2 and the washer 3, and 3' as the example of that joint cross section is shown in drawing 1, and is produced between steel-materials members. With 0.40 or more and a common building, as for coefficient of friction of a high-strength-bolt friction plane of composition, 0.45 or more are needed in the bridge and the highway bridge.

[0003] In order to make coefficient of friction or more into 0.40, the approach of applying to the plane of composition of a steel-materials member the inorganic zinc rich coating which uses an alkyl silicate hydrolysis condensate etc. as a binder is adopted widely. By this approach, after joining and assembling the steel-materials member after applying an inorganic zinc rich coating to the whole surface beforehand including the plane of composition of a steel-materials member, it was constructed by the approach of applying an anticorrosive paint to the whole surface further for corrosion prevention. However, since the paint film formed from an inorganic zinc rich coating turned into porous film, when the anticorrosive paint was applied suddenly, the foaming phenomenon happened and it had the trouble that a smooth and normal paint film was not obtained. Then, conventionally, before applying an anticorrosive paint to an inorganic zinc rich paint film front face, the coating which is called the Myst coat and which was diluted with a lot of solvents was beforehand applied to the inorganic zinc rich paint film, the hole of a porous part was closed and the usual anticorrosive paint was applied after an appropriate time. Furthermore, compared with the organic zinc rich coating which uses an epoxy resin etc. as a binder, the inorganic zinc rich coating needed to carry out surface preparation of the steel-materials member front face to altitude, and needed to derust it. Therefore, the painting process increased as compared with the approach of applying an organic zinc rich coating, and the advanced surface preparation process was needed, and the approach of applying an inorganic zinc rich coating had the problem that coating efficiency was bad.

[0004] Then, although how to apply the organic zinc rich coating which uses as a binder the organic synthesis resin which needs neither advanced surface preparation nor the Myst coat, and which forms a

smooth paint film was also examined, coefficient of friction does not become or more in 0.40, but the conventional organic zinc rich paint film is before and after at most 0.30, and, so, the organic zinc rich coating was not used at all in the high-strength-bolt friction conjugation method until now.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It aims at offering the conjugation method of the steel materials which apply the coating and this coating which form a with a coefficient of friction of 0.40 or more paint film, employing [ this invention is made in order to cancel the trouble of such a conventional technique, and ] the smooth nature of an organic zinc rich paint film efficiently.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person used to reach [ that the above-mentioned technical problem can be attained by the following configurations and ] a header and this invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned technical problem. That is, this invention relates to the following invention.

In the approach of joining the 1st invention steel-materials member with a high-strength-bolt friction conjugation method It is a paint film formation component beforehand to the plane of composition of said member at least (A). Polyurethane resin, The binder which consists of at least one sort of synthetic resin and the curing agent which are chosen from alkyd resin, polyester resin, a fluororesin, and acrylic resin (i), 5 - 20 % of the weight (B) of binders with which a weight mixing rate with an inorganic system binder (ii) consists of - (25:75) (100:0) With the mean particle diameter of 1-30 micrometers And the zinc powder with which 50% or more has the particle size of 2 micrometers or more or 50 - 90 % of the weight of zinc alloy powder, and (C) Conjugation method of the steel materials characterized by having applied the coating containing 1 - 40 % of the weight of pigments, and making the paint film of 5-300 micrometers of desiccation thickness form.

The 2nd invention (A) The binder which consists of at least one sort of synthetic-resin \*\*\*\*\* chosen from polyurethane resin, alkyd resin, polyester resin, a fluororesin, and acrylic resin (i), 5 - 20 % of the weight (B) of binders with which a weight mixing rate with an inorganic system binder (ii) consists of - (25:75) (100:0) With the mean particle diameter of 1-30 micrometers And the zinc powder with which 50% or more has the particle size of 2 micrometers or more or 50 - 90 % of the weight of zinc alloy powder, (C) Coating for spreading of the plane of composition of a steel-materials member which is characterized by containing 1 - 40 % of the weight of pigments as a paint film formation component and which is joined with a high-strength-bolt friction conjugation method.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The coating applied to the plane of composition of the steel-materials member joined with the high-strength-bolt friction conjugation method of this invention The binder (i) which consists of at least one sort of synthetic resin chosen from polyurethane resin, alkyd resin, polyester resin, a fluororesin, and acrylic resin, and its curing agent, (A) independence, Or the mixed binder of this binder (i) and an inorganic system binder (ii) (A), It consists of the paint film formation components (namely, solid content) and solvents which serve as zinc powder or zinc alloy powder (B) from various additives, such as reforming resin blended with a pigment (C) if needed in addition to this, a suspending agent, a dispersant, and a defoaming agent, etc.

[0008] The polyurethane resin (A) used by this invention It is what is hardened by the reaction of the thing of a moisture hardening mold and/or an isocyanate radical, and a hydroxyl group. 2 and 4- which has two or more isolation isocyanate radicals in a molecule, and 2,6-toluene diisocyanate (TDI), Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (PYUA or the MONOME rucksack MDI), A polymeric MDI, KURUDO MDI, hexamethylene di-isocyanate (HDI), The transformer-cyclohexa -1, 4-diisocyanate (CHDI), Isophorone diisocyanate (IPDI), m-xylenediisocyanate (XDI), Naphthalene diisocyanate (NDI), p-phenylene diisocyanate (PPDI), 4, and 4'-diphenylmethane tri-isocyanate (Desmodur RI) and these isocyanate compound, The polyols of the well-known common use which had two or more hydroxyl groups in the molecule as an active hydrogen content compound For example, are obtained by the reaction of polypropylene ether polyol, polyethylene propylene ether polyol, or polyester polyols. The

urethane prepolymer which contains two or more isolation isocyanate radicals in a molecule, And the ethylene glycol which had two or more hydroxyl groups in the poly isocyanate compounds, such as denaturation poly isocyanate which liquefied by carbodiimide-ization etc., and a molecule, The single-stranded glycols like propylene glycol and molecular weight The polypropylene ether polyol of 200-5000, Long-chain polyols, such as polyethylene propylene ether polyol or polyester polyol Reaction hardening of the NCO/OH equivalent ratio of an isolation NCO radical and a hydroxyl group is carried out with the ratio of 0.5-2.0 for the simple substance of castor oil, polybutadiene polyol, and polyol mold xylene-formaldehyde resin, or the polyols of mixture.

[0009] as the polyurethane resin used by this invention -- molecular weight 200-20,000 -- the thing of 500-10,000 is preferably suitable. If it limits for illustrating only a typical thing especially as a polybasic acid component used in case the polyester component for alkyd resin used by this invention is compounded A terephthalic acid, and isophthalic acid, an orthochromatic phthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 4 and 4-diphenyl dicarboxylic acid, a tetrahydrophthalic acid, a methyl tetrahydrophthalic acid, Hexahydrophthalic acid, a hexahydro terephthalic acid, methyl hexahydrophthalic acid, And a methylene tetrahydrophthalic acid, methyl, and a methylene tetrahydrophthalic acid, A maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, an amber acid, a glutaric acid, an adipic acid, Although an azelaic acid, a pimelic acid, a suberic acid, a sebacic acid, dimer fatty acids, trimellitic acid, trimesic acid, pyromellitic acid, and cyclopentane tetracarboxylic acid are begun and it is the reactant derivative of these alkyl ester, a these and anhydrides, etc., etc. If one sort of hexahydro terephthalic acids or those various reactant derivatives or two sorts or more are preferably used so that it may become more than 50 mol % in [ all ] a polybasic acid component, it will be the field of Hardenability and the weatherability of a paint film. Furthermore, it will be said that the coating excellent in fields, such as solubility and hypoviscosity-izing, is obtained.

[0010] On the other hand, if it limits for illustrating only a typical thing especially as a polyhydric-alcohol component used by facing for compounding the polyester component for the alkyd resin concerned Ethylene glycol, and propylene GUREKORU, a trimethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 1,5-pentanediol, Various kinds of alkylene glycol like 1,6-hexanediol and neopentyl glycol; 1, 4-cyclohexane dimethanol, Like the alkylene oxide addition product of screw-hydroxyethyl terephthalate, hydrogenation bisphenol A, and this hydrogenation bisphenol A Are various kinds of aromatic series or alicyclic glycols etc., in addition can also use a mono-epoxy compound together as this alcoholic component, and Moreover, various polyester compounds like the addition product of supra \*\*\*\*\*\*, various kinds of glycol components, and epsilon-caprolactone can also be used including a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, dipentaerythritol, and mannite.

[0011] Moreover, if it limits for illustrating only a typical thing especially as a fatty acid used by facing for preparing alkyd resin Octylic acid, a palmitic acid, stearic acid and a BASA tick acid, oleic acid, Linolic acid and a linolenic acid are begun. A coconut oil fatty acid, a hydrogenation coconut oil fatty acid, eight or more C long-chain saturation - or the partial saturation-base like talloil fatty acid, a castor oil fatty acid, a dehydrated-castor-oil fatty acid, a rice-bran-oil fatty acid, a linseed oil fatty acid, a soybean-oil fatty acid, and a safflower oil fatty acid, although it is acids etc. In consideration of the solubility of solvents, the weatherability of a paint film, economical efficiency, etc., it should choose suitably and should use. as the alkyd resin used by this invention -- molecular weight 800-50,000 -- the thing of 1,000-30,000 is preferably suitable.

[0012] As polyester resin used by this invention For example, polybasic acid, such as a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid and a maleic acid, a fumaric acid, a succinic acid, an adipic acid, sebacic acid, an azelaic acid, and trimellitic acid, For example, ethylene glycol, and a diethylene glycol, propylene glycol, Dipropylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, hexamethylene glycol, A deca methylene glycol, a hydroquinone screw (hydroxy ethyl ether), 2, 2, 4- trimethyl -1, 3-pentanediol, hydrogenation bisphenol A, Trimethylolethane, trimethylol propane, hexane triol, A glycerol, pentaerythritol, tris (hydroxyethyl) isocyanurate, It is obtained by carrying out condensation of the polyols, such as cyclohexane diol, cyclohexane dimethanol, a xylylene glycol, and a KUWADO roll, to the bottom of the condition that a hydroxyl group is superfluous, with a conventional

method. In this case, an acid or polyol can also use together two sorts or more than it respectively. Moreover, castor oil, a higher fatty acid, etc. are used together, and it is good also as the so-called oil denaturation polyester polyol.

[0013] as the polyester resin obtained in the combination of the above-mentioned raw material -- molecular weight about 500-300,000 -- desirable -- about 2,000 to 100,000 hydroxyl value about 5-300 -- about ten to 200 thing is used preferably. The 3 yuan system copolymer which consists of the 2 yuan system copolymer of the fluorine-containing vinyl monomer the range of whose unit molecular weight per functional group is 1000-3000, and a functional-group content vinyl monomer, a fluorine-containing vinyl monomer, a functional-group content vinyl monomer, and other copolymerizable vinyl monomers as a fluororesin used by this invention can be used. In this invention, when obtaining the rebound ace court which was excellent about both a degree of hardness abrasion-proof nature flexibility and weatherability, the range of the unit molecular weight per functional group of a fluororesin is 1,000-3,000; and the range of it is 1,500-2,500 preferably. If what has the above-mentioned small unit molecular weight is used, flexibility will fall, if a large thing is used, a degree of hardness will tend to become small and abrasion-proof nature will tend to fall.

[0014] As a fluorine-containing vinyl monomer, vinyl fluoride, vinylidene fluoride, trifluoro ethylene, tetrafluoroethylene, bromotrifluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, pentafluoropropylene, hexafluoropropylene, fluoro (par) alkyl trifluoro vinyl ether, etc. are mentioned, for example. What has the especially large ratio of the fluorine atom in a molecule is desirable. As a hydroxyl-group content vinyl monomer, the hydroxyalkyl (meta) acrylate like the hydroxyalkyl vinyl ether; 2-hydroxyethyl (meta) acrylate like hydroxyethyl vinyl ether, and hydroxypropyl vinyl ether and hydroxybutylvinyl ether, 2-hydroxypropyl acrylate, and diethylene-glycol monochrome (meta) acrylate etc. is mentioned among functional-group content vinyl monomers, for example. As a carboxyl group content vinyl monomer, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, an itaconic acid, itaconic acid anhydride, a fumaric acid, etc. can be illustrated, for example. As an amino-group content vinyl monomer, dimethylaminoethyl vinyl ether, dimethylaminopropyl vinyl ether, N, and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0015] As other copolymerizable vinyl monomers, for example Ethyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, alkyl vinyl ether like cyclohexyl vinyl ether; Vinyl acetate, Propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, vinyl pivalate, caproic-acid vinyl, Capric-acid vinyl, caprylic-acid vinyl, BASA tick acid vinyl, lauryl acid vinyl, vinyl ester [ of the aliphatic carboxylic acid of the shape of the shape of a straight chain like stearic acid vinyl, and branching ]; -- alicyclic carboxylic-acid vinyl ester; like cyclohexane-carboxylic-acid vinyl -- benzoic-acid vinyl -- Aromatic-carboxylic-acid vinyl ester like p-tert-butylbenzoic acid vinyl and salicylic-acid vinyl; Glycidyl vinyl ether, The vinyl monomer which has an epoxy group like glycidyl methacrylate; An itaconic acid, Itaconic acid anhydride, a fumaric acid, maleic-acid monoethyl, maleic-acid monobutyl, Fumaric-acid monobutyl, itaconic-acid monobutyl, adipic-acid mono-vinyl, The vinyl monomer containing carboxyl groups, such as sebacic-acid mono-vinyl; A vinyl chloride, The halogen-containing vinyl monomer except a fluorine like a vinylidene chloride; Styrene, Alpha methyl styrene, vinyltoluene, the aromatic series vinyl monomer like vinylpyridine; Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Acrylic ester like beta-hydroxyethyl (meta) acrylate (meta); (meta) acrylonitrile, acrylamide (meta), N-methylol(metha)acrylamide, N-butoxy methyl (meta) acrylamide, maleic-acid diamide, etc. are mentioned.

[0016] Each monomer of a fluorine-containing vinyl monomer, a functional-group content vinyl monomer, and a vinyl monomer copolymerizable in a list may be used together two sorts or more than it, respectively. As AKURI resin used by this invention, for example (1) acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl methacrylate, allyl alcohol, cinnamon alcohol, crotonyl alcohol Or for example, unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, and a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a crotonic acid, an itaconic acid, For example, ethylene glycol, and ethyleneoxide, propylene glycol, the hydroxyl-group content monomer which are resultants, such as propylene oxide, a butylene glycol, 1, 4-cyclohexyl dimethanol, phenyl glycidyl

ether, and glycidyl decanoate, and (2) -- for example A methyl acrylate, and an ethyl acrylate, acrylic-acid n-propyl, Acrylic-acid isopropyl, acrylic-acid n-butyl, acrylic-acid tert-butyl, Acrylic ester, such as 2-ethylhexyl acrylate For example, a methyl methacrylate, and ethyl methacrylate, methacrylic-acid n-propyl, Methacrylic-acid isopropyl, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid tert-butyl, Methacrylic ester, such as 2-ethylhexyl methacrylate In addition to this, For example, styrene monomers, such as styrene, and vinyltoluene, alpha methyl styrene; An acrylic acid, A methacrylic acid, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, acrylonitrile, Stearic acid vinyl, allyl compound acetate, adipic-acid diaryl, dimethyl itaconate, A diethyl maleate, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, ethylene, glycidyl methacrylate, What is made to carry out copolymerization of one sort of copolymerizable alpha, such as N-methylol acrylamide, N-butoxy methylacrylamide, acrylamide, and diacetone acrylamide, and beta-ethylenic unsaturated monomer or the two sorts or more, and is obtained is mentioned.

[0017] as the acrylic resin used by this invention -- molecular weight about 1,000-500,000 -- desirable -- about 5,000 to 100,000 hydroxyl value about 5-300 -- about ten to 200 thing is used preferably. In this invention, although a binder (i) independent is sufficient as a binder (A), it is also possible to use an inorganic system binder (ii) together. An inorganic system binder (ii) has small extent of softening by frictional heat, therefore when a binder (i) is made to use together, it is effective in raising coefficient of friction. However, if an inorganic system binder (ii) is blended superfluously, since it will be necessary to carry out surface preparation of the steel-materials member front face to altitude, and to rustproof, and the paint film obtained will serve as porous one and the need for the Myst coat will arise, it is not desirable. Therefore, 5 - 50 % of the weight is preferably suitable for the loadings of an inorganic system binder (ii) 75 or less % of the weight among a binder (A).

[0018] As such an inorganic system binder (ii), metal alkoxy compounds, such as an alkyl silicate hydrolysis condensate usually used for the inorganic zinc rich coating or its denaturation object, and aluminum, titanium, a zirconium, tin, the hydrolysis condensate of those, or its denaturation object is mentioned. Zinc alloy powder (B) which uses zinc powder or zinc as a principal component, such as zinc-aluminum and zinc-magnesium, is 3-15 micrometers preferably the mean particle diameter of 1-30 micrometers, in order to make it coefficient of friction of the paint film obtained become 0.40 or more, and 50% or more uses preferably 2 micrometers or more of things with a particle size of 3 micrometers or more. In addition, since it becomes the film with a porous paint film, therefore the Myst coat is needed when mean particle diameter is less than 1 micrometer, or it becomes difficult to make coefficient of friction of a paint film or more into 0.40 when the zinc powder or zinc alloy powder 2 micrometers or more of particle size is less than 50% and mean particle diameter exceeds 30 micrometers on the other hand, it is not desirable.

[0019] A pigment (C) is blended in order to be distributed between the zinc powder in the paint film obtained, or zinc alloy powder (B), to prevent migration by friction of zinc powder or zinc alloy powder (B) and to prevent the fall of coefficient of friction. Although the various color pigments usually used as an object for coatings, an extender, a corrosion prevention pigment, etc. can use it without a limit especially as a pigment (C), since a paint film with a thing [ harder than zinc powder (Mohs' hardness 2.5) ] high [ coefficient of friction ] is obtained, 5.0 or more pigments are especially preferably desirable 2.5 or more Mohs' hardnesses. As a with a Mohs' hardnesses of 2.5 or more pigment, a magnesium hydroxide, a calcium carbonate, a fluorite, the Lynn Khai stone, water ferrous oxide, black iron oxide, anatase titanium oxide, rutile titanium oxide, a silicon dioxide, an alumina, silicon carbide, aluminium powder, iron powder, stainless steel powder, carbon, etc. are mentioned as a typical thing, for example.

[0020] In addition, heat-resistant organic pigments, such as salts pigments, such as molybdate, such as phosphonate, such as phosphate, such as oxide pigments, such as chromic oxide, a zirconium dioxide, and a multiple oxide, phosphoric-acid zinc, and aluminium phosphate, etidronic-acid zinc, etidronic-acid calcium, and an etidronic-acid melamine, and molybdic-acid zinc, molybdochosphate, a vanadate, a borate, a chromate, a plumbate, and a silicate, silicon nitride, a glass bead, Lynn iron powder, other phthalocyanines, and Quinacridone, etc. are mentioned as a typical thing. the mean particle diameter of these pigments -- 30 micrometers or less -- desirable -- 25 micrometers the following -- suitable -- 30 micrometers if it exceeds -- the film with a porous paint film -- easy -- it becomes. As reforming resin

blended if needed as a paint film formation component, xylene resin, petroleum resin, cumarone resin, ketone resin, phenol resin, etc. are mentioned.

[0021] As a solvent blended in order to dissolve or distribute these paint film formation component, alcohols, such as ester, such as ketones, such as toluene, and aromatic hydrocarbon, such as a xylene, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, ethyl acetate, butyl acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, isopropyl alcohol, and butyl alcohol, water, etc. are mentioned as a typical thing, for example. The blending ratio of coal is among a paint film formation component, and 6 - 15-% of the weight, zinc powder, or zinc alloy powder (B) has preferably 5 - 30 % of the weight preferably suitable [ a binder (A) ] for 60 - 85 % of the weight, and a pigment (C) five to 20% of the weight although it consists of components which explained the coating of this invention above one to 40% of the weight 50 to 90% of the weight.

[0022] In addition, since a with a coefficient of friction of 0.40 or more paint film becomes physical and chemical property of an original paint film will not be demonstrated if there are few amounts of a binder (A) than said range, but the amount of zinc powder or zinc alloy powder (B), and a pigment (C) will decrease relatively if many [ conversely ], and is hard to be obtained, it is not desirable. Moreover, since anti-corrosiveness will fall if there are few amounts of zinc powder or zinc alloy powder (B) than said range, the amount of a binder (A) and a pigment (C) will decrease relatively and various paint film properties will fall if many [ conversely ], it is not desirable. Moreover, since a with a coefficient of friction of 0.40 or more paint film becomes will be hard to be obtained if there are few amounts of a pigment (C) than said range, the amount of zinc dust (B) will decrease relatively if many [ conversely ], and anti-corrosiveness falls, it is not desirable. Although it is possible to consider as the amount of arbitration in consideration of paint workability etc., since the thickness which considering as 10 - 20 % of the weight preferably mentions later is easy to be obtained, the blending ratio of coal of the solvent in a coating is usually desirable five to 30% of the weight (70 - 95 % of the weight of namely, coating solid content).

[0023] Next, the conjugation method of the steel-materials member of this invention is explained. The steel-materials members as used in the field of this invention are large-sized buildings, such as small buildings, such as a warehouse, and an individual residence, a store, and a building, and a steel-materials member further applied to various outdoor structural steelworks, such as a bridge, a highway bridge, and a tank. After carrying out surface treatment, such as derusting, for the front face of these steel-materials member before being joined with a high-strength-bolt friction conjugation method, the above-mentioned coating is applied all over a steel-materials member. Although spreading of only the joint of a steel-materials member is sufficient as a spreading part, since it is necessary to apply the same coating also as parts other than a joint after joining and assembling a steel-materials member, before joining a steel-materials member, applying to the whole surface also including a joint is desirable. As a spreading means, various well-known spreading means are employable from the former, such as spray painting and brush paint, for example.

[0024] It is preferably suitable for the desiccation thickness of the paint film obtained that it is [ 5-300-micrometer ] 30-150 micrometers. Since not only anti-corrosiveness falls over a long period of time, but coefficient of friction will fall if thickness is thinner than said range, and drying [ of a paint film ] etc. will fall if conversely thick, it is not desirable. After drying the coating applied to the steel-materials member, junction, an assembly, and various structural steelworks are built in a steel-materials member. An assembly \*\*\*\* steel-materials member paints anticorrosive paints, such as the usual epoxy resin system coating, and a polyurethane resin system coating, an alkyd resin system coating, a chlorinated-rubber system coating, a fluororesin system coating, and is finished. It is desirable to carry out heavy duty coating finishing to a bridge and outdoor structural steelworks, such as a tank, especially by coating system, such as epoxy resin system primer paint ->(polyurethane resin system intermediate coat paint) -> polyurethane resin system top coat paint and epoxy resin system primer paint ->(polyurethane resin system intermediate coat paint) -> fluororesin system top coat paint.

[0025]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail further. In addition, weight criteria

show the "section" and "%" among an example.

Just before painting the base resin component and curing agent component which are shown in the examples 1-6 and one to four or less example [ of a comparison ] table 1, it distributed and mixed, and the coating was prepared. The spray coating cloth was carried out so that it might become, as desiccation thickness showed each coating to the blasting processing steel plate (rust grade ISO Sa 2.5) in Table 1, and it was made to season naturally for ten days. Each trial of the paint film appearance when recoating coefficient-of-friction measurement, salt fog-proof nature, and a top coat without the Myst coat directly was performed about the obtained color card, and the result was shown in the lower column of Table 1.

[0026]

[Table 1]

Table 1 (combination component unit: section)

Fruit \*\* Example A coating combination component 1 2 3 4 5 6 Base resin component polyurethane resin solution Note 1 17.0 10.0 alkyd-resin solutions Notes 2 17.0 polyester resin solutions Notes 3 10.0 Acrylic resin solution Note 4 17.0 fluororesin solutions Note 5 17.0 Alkyl silicate hydrolysis condensate 20.0 Notes 6

Zinc dust (A) Notes 7 75.0 75.0 75.0 Zinc dust (B) Notes 8 75.0 75.0 70.0 pigment silicon oxide Notes 9 14.0 14.0 14.0 14.0 Calcium carbonate Notes 10 20.0 solvent xylene 10.0 10.010.0 10.010.0 Curing agent component MEKPO notes 11 0.6 Oc-Co Notes 12 0.3 0.3 Denaturation aliphatic series polyamine solution 6.0 Note 13 Desiccation thickness (micrometer) 100 90 70 6595 80 Paint film engine-performance coefficient of friction 0.49 0.47 0.51 0.49 0.48 0.52 finishing paint film appearance notes 14 Abnormalities in Abnormalities Abnormalities Abnormalities Abnormalities Abnormalities Nothing Nothing Nothing Nothing Salt fog-proof [ nothing ] nature Notes 15

Rust 10 10 10 10 10 Blistering 10 10 10 10 10 [0027]

[Table 2]

Table 1 (continuation)

Example of a comparison Coating combination component 1 2 3 4 Base resin component polyurethane resin solution Note 1 17.0 2.8 17.0 alkyd-resin solutions Note 2 17.0 alkyl silicate hydrolysis condensate 32.0 Notes 6

Zinc dust (A) Notes 7 34.0 89.0 75.0 zinc dust (B) Notes 8 65.0 Pigment silicon oxide Notes 9 21.0 14.0 calcium carbonates Note 10 55.0 Solvent xylene 10.0 10.010.0 Curing agent component MEKPO notes 11

Oc-Co Notes 12 A 0.3 denaturation aliphatic series polyamine solution 2.0 Notes 13 Desiccation thickness (micrometer) 100 90 80 10 Paint film engine-performance coefficient of friction 0.40 0.36 0.37 0.35 Finishing paint film appearance Note 14 Abnormalities Abnormalities Foaming Abnormalities Nothing Nothing \*\*\*\* Salt fog-proof [ nothing ] nature Notes 15

rust 6 10 10 10 6 Blistering 10 10 10 10 Note 1 the trade name by Takeda Chemical, Ltd. -- -- Takenate M402"

notes 2) The trade name by Hitachi Chemical Co., Ltd. "FUTARU kid X633X"

notes 3) The trade name by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. "Pori Wright CN-203"

notes 4) The trade name by Mitsubishi Rayon Co., Ltd. "diamond NARU LR 469"

notes 5) The trade name by Asahi Glass Co., Ltd. "Lumiflon 810"

notes 6) The trade name by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. "B-102"

notes 7) The mean particle diameter of 4.0 micrometers, 85% notes 8 2 micrometers or more of powder Mean particle diameter of 7.3 micrometers, 95% notes 9 of the grain end of 2 micrometers or more The mean particle diameter of 4.2 micrometers, Mohs hardness 7.0 notes 10 Mean particle diameter of 3.0 micrometers, Mohs hardness 3.0 notes 11 The methyl-ethyl-ketone peroxide notes 12 5% octylic acid cobalt notes 13 the Sanwa chemistry company make -- a trade name "Pacific saury -- id [ ] -- amine \*\* 100 notes 14 of E-1001S" polyamine Epoxy resin coating (trade name by Dai Nippon Toryo Co., Ltd. "an EPO NIKKUSU #30 SHITANURISABI color") on a color card front face Visual evaluation of the paint film appearance after having carried out spray painting of what was diluted with the partially aromatic solvent which consists of (1:1) of a xylene and a butanol 3% so that it might become 30

micrometers of desiccation thickness, and making it season naturally for one day was carried out. notes 15) The cross cut of the paint film was carried out, it carried out for salt spray test 1500 hours, and the ASTM criterion estimated.

The passage clear also from Table 1, coefficient of friction is all 0.40 or more, and anti-corrosiveness was also excellent in the examples 1-6 which are the coatings of this invention, and even if it carried out the top coat without the Myst coat, the good paint film was obtained. On the other hand, in the example 1 of a comparison with few amounts of zinc powder, and the thin example 4 of a comparison of thickness, anti-corrosiveness was inferior. Moreover, in the example 2 of a comparison which does not contain a pigment, coefficient of friction was low. Moreover, the inorganic system binder was accepted for many foaming in the glazing paint film in the example 3 of a comparison of an excess (92%).

[0028]

[Effect of the Invention] Since it does not become to make the plane of composition of the member at the time of making a steel-materials member join with a high-strength-bolt friction conjugation method into 0.40 or more coefficient of friction and the advanced surface preparation which should adopt the coating of this invention in the conventional inorganic zinc rich coatings does not serve as porous film still more unnecessary, in case an anticorrosive paint is recoated according to the approach of this invention, the Myst coat is not needed beforehand, therefore a routing can be shortened, and coating efficiency improves.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-277256

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 2 3 K 20/12

20/16

C 0 9 D 7/12

127/12

133/08

識別記号

F I

B 2 3 K 20/12

G

20/16

C 0 9 D 7/12

Z

127/12

133/08

審査請求 有 請求項の数4 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-84191

(22)出願日

平成10年(1998)3月30日

(71)出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(72)発明者 土屋 晴史

奈良県北葛城郡河合町高塚台2の37の9

(72)発明者 三島 廣幸

大阪府茨木市西河原1丁目18番603号

(72)発明者 野村 緑一

栃木県那須郡西那須野町新南郷屋163-788

(72)発明者 松野 英則

栃木県那須郡西那須野町下永田3-1172-4 A103

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 鋼材の接合法及びそれに使用する塗料

(57)【要約】

【課題】 高度なケレンが不要でありかつボーラスな膜とならない、高い摩擦係数を付与する、鋼材部材の高力ボルト摩擦接合法に使用する塗料を提供する。

【解決手段】 接合前に、以下の塗膜形成成分：

(A) ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種の合成樹脂及び硬化剤からなる結合剤(i)

と、無機系結合剤(ii)との重量混合割合が(25:75)～(100:0)からなる結合剤5～20重量%、

(B) 平均粒径1～30μmで、かつ50%以上が2μm以上の粒径を有する亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末50～90重量%、及び(C) 顔料1～40重量%、を含有する塗料を塗布し、乾燥膜厚5～300μmの塗膜を形成する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼材部材を高力ボルト摩擦接合法にて接合する方法において、少なくとも前記部材の接合面に、接合前に、以下の塗膜形成成分：

(A) ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリエスチル樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種の合成樹脂及び硬化剤からなる結合剤(i)と、無機系結合剤(ii)との重量混合割合が(25:75)～(100:0)からなる結合剤5～20重量%、

(B) 平均粒径1～30μmで、かつ50%以上が2μm以上の粒径を有する亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末50～90重量%、及び

(C) 顔料1～40重量%、を含有する塗料を塗布し、乾燥膜厚5～300μmの塗膜を形成せしめたことを特徴とする鋼材の接合法。

【請求項2】 顔料がモース硬さ2.5以上である請求項1に記載の鋼材の接合法。

【請求項3】 以下の成分：

(A) ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリエスチル樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種の合成樹脂及び硬化剤からなる結合剤(i)と、無機系結合剤(ii)との重量混合割合が(25:75)～(100:0)からなる結合剤5～20重量%、

(B) 平均粒径1～30μmで、かつ50%以上が2μm以上の粒径を有する亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末50～90重量%、及び

(C) 顔料1～40重量%、を塗膜形成成分として含有することを特徴とする、高力ボルト摩擦接合法にて接合する鋼材部材の接合面の塗布用塗料。

【請求項4】 顔料がモース硬さ2.5以上である請求項3に記載の塗料。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鋼材部材を高力ボルト摩擦接合法にて接合する方法及びその方法に使用する塗料に関する。特に、本発明は、塗布により、部材の接合面に高い摩擦係数を付与する鋼材部材の接合法及び接合面に塗布する塗料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】橋梁や建築物等は、通常、鋼材部材を高力ボルト摩擦接合法、リベット接合法や、溶接法等により接合して構築されているが、特に現場施工性に優れ、また剛性の高い接合部が得られることから、高力ボルト摩擦接合法が主流を占めている。この高力ボルト摩擦接合法は、図1にその接合部断面の例を示すように鋼材部材a、a'を高力ボルト1、ナット2及びワッシャー3、3'で締め付け、鋼材部材間に生ずる摩擦力によって応力を伝達する接合法である。高力ボルト摩擦接合面の摩擦係数は、橋梁や、道路橋では0.40以上、一般建築物では0.45以上が必要とされている。

【0003】摩擦係数を0.40以上とするためにアルキルシリケート加水分解縮合物等を結合剤とする無機ジンクリッヂ塗料を鋼材部材の接合面に塗布する方法が広く採用されている。この方法では、鋼材部材の接合面を含め全面に予め無機ジンクリッヂ塗料を塗布した後、鋼材部材を接合し、組立てた後、腐食防止のために更に全面に防食塗料を塗布するなどの方法で施工されていた。しかしながら、無機ジンクリッヂ塗料から形成される塗膜は、ポーラスな膜となるので、いきなり防食塗料を塗布すると、発泡現象が起り、平滑で正常な塗膜が得られない問題点があった。そこで、従来は、無機ジンクリッヂ塗膜表面に防食塗料を塗布する前に予め無機ジンクリッヂ塗膜にミストコートと称する、多量の溶剤で希釈した塗料を塗布し、ポーラスな個所の孔をふさぎ、かかる後、通常の防食塗料を塗布していた。更に、無機ジンクリッヂ塗料は、エポキシ樹脂などを結合剤とする有機ジンクリッヂ塗料に比べ、鋼材部材表面を高度にケレンして除錆する必要があった。そのため、無機ジンクリッヂ塗料を塗布する方法は、有機ジンクリッヂ塗料を塗布する方法に比較して塗装工程が増加し、また高度なケレン工程が必要となり、塗装効率が悪いという問題があった。

【0004】そこで、高度なケレンやミストコートを必要としない、平滑な塗膜を形成する有機合成樹脂を結合剤とする有機ジンクリッヂ塗料を塗布する方法も検討されたが、従来の有機ジンクリッヂ塗膜は、摩擦係数が0.40以上とはならず、せいぜい0.30前後であり、それ故、高力ボルト摩擦接合法において有機ジンクリッヂ塗料は、これまで全く利用されていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解消するためになされたものであり、有機ジンクリッヂ塗膜の平滑性を生かしつつ、かつ摩擦係数0.40以上の塗膜を形成する塗料及び該塗料を塗布する鋼材の接合法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を達成するため、鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題が達成できることを見出し、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、以下の発明に関するものである。

## 第1発明

鋼材部材を高力ボルト摩擦接合法にて接合する方法において、少なくとも前記部材の接合面に予め塗膜形成成分として、(A) ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリエスチル樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種の合成樹脂及び硬化剤からなる結合剤(i)と、無機系結合剤(ii)との重量混合割合が(25:75)～(100:0)からなる結合剤5～20重量%、(B) 平均粒径1～30μmで、かつ50%

%以上が2μm以上の粒径を有する亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末50～90重量%、及び(C)顔料1～40重量%、を含有する塗料を塗布し、乾燥膜厚5～300μmの塗膜を形成せしめたことを特徴とする鋼材の接合法。

## 第2発明

(A) ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種の合成樹脂及び硬化剤からなる結合剤(i)と、無機系結合剤(ii)との重量混合割合が(25:75)～(100:0)からなる結合剤5～20重量%、

(B) 平均粒径1～30μmで、かつ50%以上が2μm以上の粒径を有する亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末50～90重量%、及び(C)顔料1～40重量%を塗膜形成成分として含有することを特徴とする、高力ボルト摩擦接合法にて接合する鋼材部材の接合面の塗布用塗料。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の高力ボルト摩擦接合法にて接合する鋼材部材の接合面に塗布する塗料は、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種の合成樹脂及びその硬化剤からなる結合剤(i)(A)単独、若しくは、該結合剤(i)と無機系結合剤(ii)との混合結合剤

(A)と、亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末(B)と、顔料(C)と、その他必要に応じて配合される改質樹脂や沈殿防止剤、分散剤、消泡剤等の各種添加剤等からなる塗膜形成成分(即ち、固体分)と溶剤とから構成される。

## 【0008】本発明で用いられるポリウレタン樹脂

(A)は、湿気硬化型のもの及び/又はイソシアネート基と水酸基との反応により硬化するもので、分子中に2個以上の遊離イソシアネート基を有する、例えば、2,4-及び2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(ピュア又はモノメリックMDI)、ポリメリックMDI、クルドMDI、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トランス-シクロヘキサー-1,4-ジイソシアネート(CHDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、m-キシリジイソシアネート(XDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、p-フェニレンジイソシアネート(PPDI)、4,4'-ジフェニルメタントリイソシアネート(デスマジュールRI)、及びこれらイソシアネート化合物と、活性水素含有化合物として、分子中に2個以上の水酸基をもった公知慣用のポリオール類、例えば、ポリプロピレンエーテルポリオール、ポリエチレン・プロピレンエーテルポリオールあるいはポリエステルポリオール類との反応によって得られる、分子中に遊離イソシアネート基を2個以上含むウレタンプレポリマー、及びカルボジイミド化等

により液状化された変性ポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物と分子中に2個以上の水酸基をもったエチレングリコール、プロピレングリコールのような单鎖グリコール類、分子量が200～5000のポリプロピレンエーテルポリオール、ポリエチレン・プロピレンエーテルポリオールあるいはポリエステルポリオール等の長鎖ポリオール類や、ひまし油、ポリブタジエンポリオール、ポリオール型キシレンホルムアルデヒド樹脂の単体又は混合物のポリオール類とを遊離NCO基と水酸基とのNCO/OH当量比を0.5～2.0の比率によって反応硬化させるものである。

【0009】本発明で使用されるポリウレタン樹脂としては、例えば、分子量200～20,000、好ましくは500～10,000のものが適当である。本発明で用いられるアルキド樹脂用のポリエステル成分を合成する際に用いられる多塩基酸成分として、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、テレフタル酸や、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、マレイン酸、マル酸、イタコン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、ビメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、二量体脂肪酸類、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸をはじめ、これらのアルキルエステル類、あるいはこれらと無水物類などとの反応性誘導体などであるが、好ましくは、ヘキサヒドロテレフタル酸またはそれらの各種反応性誘導体の1種あるいは2種以上を、全多塩基酸成分中の50モル%以上となるように使用すれば、硬化性及び塗膜の耐候性の面で、更には、溶解性及び低粘度化などの面で優れた塗料が得られるということになる。

【0010】他方、当該アルキド樹脂用のポリエステル成分を合成するに際して用いられる多価アルコール成分として、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、エチレングリコールや、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールの如き、各種のアルキレングリコール類；1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビス-ヒドロキシエチルテレフタレート、水添ビスフェノールA、該水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の如き、各種の芳香族ないしは脂環式グリコール類などであるし、加えて、モノエポキシ化合物も該アルコール成分として併用することも出来るし、また、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペニタエリスリトール、ジペンタエリスリトール

ル、マンニットをはじめ、上掲された如き、各種のグリコール成分と、 $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物のような、種々のポリエステル化合物も使用することが出来る。

【0011】また、アルキド樹脂を調製するに際して用いられる脂肪酸として、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、オクチル酸や、パルミチン酸、ステアリン酸、バーサティック酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸をはじめ、やし油脂肪酸、水添やし油脂肪酸、トール油脂肪酸、ひまし油脂肪酸、脱水ひまし油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、あまに油脂肪酸、大豆油脂肪酸、サフラー油脂肪酸の如き、C8以上の長鎖の飽和一又は不飽和一塩基酸類などであるが、溶剤類への溶解性、塗膜の耐候性及び経済性などを考慮して、適宜、選択して用いるべきである。本発明で使用されるアルキド樹脂としては、例えば、分子量800~50,000、好ましくは1,000~30,000のものが適当である。

【0012】本発明で用いられるポリエステル樹脂としては、例えば、フタル酸や、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、トリメリット酸などの多塩基酸と、例えば、エチレングリコールや、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ハイドロキノンビス(ヒドロキシエチルエーテル)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、水添ビスフェノールA、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン、ベンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、クワドロールなどのポリオールとを常法により水酸基過剰の条件下に縮合させることにより得られる。この場合、酸あるいはポリオールはそれぞれ2種又はそれ以上を併用することも可能である。またヒマシ油、高級脂肪酸などを併用していわゆる油変性ポリエステルポリオールとしてもよい。

【0013】上記原料の組み合わせで得られるポリエステル樹脂としては、分子量約500~300,000、好ましくは約2,000~100,000、水酸基価約5~300、好ましくは約10~200のものが用いられる。本発明で用いられるフッ素樹脂としては、官能基1個当たりの単位分子量が1000~3000の範囲である、含フッ素ビニルモノマーと、官能基含有ビニルモノマーとの2元系共重合体、含フッ素ビニルモノマー、官能基含有ビニルモノマー、及び他の共重合可能なビニルモノマーから成る3元系共重合体等が利用できる。本発明に

おいては、フッ素樹脂の官能基1個当たりの単位分子量は、硬度、耐擦傷性、可撓性、耐候性のいずれについても優れたハードコートを得る上で、例えば、1,000~3,000の範囲であり、好ましくは、1,500~2,500の範囲である。上記単位分子量が小さいものを使用すると可撓性が低下し、大きいものを使用すると硬度が小さくなり易く、耐擦傷性が低下し易い。

【0014】含フッ素ビニルモノマーとしては、例えば、フッ化ビニルや、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、(パー)フルオロアルキルトリフルオロビニルエーテル等が挙げられる。特に、分子中のフッ素原子の比率の大きいものが好ましい。官能基含有ビニルモノマーのうち、水酸基含有ビニルモノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテルや、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルの如きヒドロキシアルキルビニルエーテル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートの如きヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。カルボキシル基含有ビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸や、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸等を例示しうる。アミノ基含有ビニルモノマーとしては、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノプロピルビニルエーテル、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0015】他の共重合可能なビニルモノマーとしては、例えば、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテルの如きアルキルビニルエーテル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カブリン酸ビニル、カブリル酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニルの如き直鎖状又は分枝状の脂肪族カルボン酸のビニルエステル；シクロヘキサンカルボン酸ビニルの如き脂環式カルボン酸ビニルエステル；安息香酸ビニル、p-トーブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルの如き芳香族カルボン酸ビニルエステル；グリシジルビニルエーテル、グリシジルメタアクリレートの如きエポキシ基を有するビニルモノマー；イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノブチル、イタコン酸モノブチル、アジピン酸モノビニル、セバシン酸モノビニル等のカルボキシル基を含有するビニルモノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデンの如き、フッ素を除く含ハロゲンビニルモノマー；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチ

40  
30  
20  
10  
50

レン、ビニルトルエン、ビニルピリジンの如き芳香族ビニルモノマー；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの如き（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、マレイン酸ジアミド等が挙げられる。

【0016】含フッ素ビニルモノマー、官能基含有ビニルモノマー、並びに共重合可能なビニルモノマーの各モノマーはそれぞれ2種あるいはそれ以上併用してもよい。本発明で用いられるアクリル樹脂としては、例えば、（1）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アリルアルコール、ケイヒアルコール、クロトニルアルコールあるいは、例えば、アクリル酸や、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸と、例えば、エチレングリコールや、エチレンオキサイド、プロピレングリコール、プロピレンオキサイド、ブチレングリコール、1,4-シクロヘキシルジメタノール、フェニルグリシルエーテル、グリシルデカノエートなどの反応生成物である水酸基含有单量体と、（2）例えば、アクリル酸メチルや、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブロピル、アクリル酸イソブロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、例えば、メタクリル酸メチルや、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロピル、メタクリル酸イソブロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸エステル類、例えば、スチレンや、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系单量体；その他アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、ステアリン酸ビニル、アリルアセテート、アジピン酸ジアリル、イタコン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、メタクリル酸グリシジル、N-メチローラクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの共重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和单量体の1種あるいは2種以上とを共重合させて得られるものが挙げられる。

【0017】本発明で使用されるアクリル樹脂としては、例えば、分子量約1,000～500,000、好ましくは約5,000～100,000、水酸基価約5～300、好ましくは約10～200のものが用いられる。本発明において、結合剤（A）は、結合剤（i）単独でも

よいが、無機系結合剤（ii）を併用することも可能である。無機系結合剤（ii）は、摩擦熱による軟化の程度が小さく、そのため結合剤（i）に併用させると、摩擦係数を向上させる効果がある。但し、過剰に無機系結合剤（ii）を配合すると、鋼材部材表面を高度にケレンして防錆する必要が生じたり、得られる塗膜がポーラスとなり、ミストコートの必要が生じたりするので好ましくない。従って、無機系結合剤（ii）の配合量は、結合剤（A）中、75重量%以下、好ましくは5～50重量%が適當である。

【0018】このような無機系結合剤（ii）としては、通常無機ジンクリッヂ塗料に使用されているアルキルシリケート加水分解縮合物又はその変性物や、アルミニウム、チタン、ジルコニア、スズなどの金属アルコキシ化合物、その加水分解縮合物又はその変性物などが挙げられる。亜鉛粉末又は亜鉛を主成分とする亜鉛-アルミニウム、亜鉛-マグネシウム等の亜鉛合金粉末（B）は、得られる塗膜の摩擦係数が0.40以上となるようにするために、平均粒径1～30μm、好ましくは3～10μmで、かつ50%以上が2μm以上、好ましくは3μm以上の粒径のものを使用する。なお、平均粒径が1μm未満であったり、2μm以上の粒径の亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末が50%未満である場合は、塗膜の摩擦係数を0.40以上とすることが困難となり、一方、平均粒径が30μmを越えると塗膜がポーラスな膜となり、そのためミストコートが必要となるので好ましくない。

【0019】顔料（C）は、得られる塗膜中の亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末（B）の間に分布し、亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末（B）の摩擦による移動を防止し、摩擦係数の低下を防止するために配合するものである。顔料（C）としては、通常塗料用として使用されている各種着色顔料、体质顔料、防食顔料等が特に制限なく使用できるが、亜鉛粉末（モース硬さ2.5）よりも硬いものが摩擦係数の高い塗膜が得られるので、モース硬さ2.5以上、特に好ましくは5.0以上の顔料が望ましい。モース硬さ2.5以上の顔料としては、例えば、水酸化マグネシウムや、炭酸カルシウム、ホタル石、リンカイ石、含水酸化鉄、黒色酸化鉄、アナターゼ酸化チタン、ルチル酸化チタン、二酸化ケイ素、アルミナ、炭化ケイ素、アルミニウム粉、鉄粉、ステンレス粉、カーボンなどが代表的なものとして挙げられる。

【0020】その他酸化クロム、酸化ジルコニア、複合酸化物等の酸化物顔料、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム等のリン酸塩、エチドロン酸亜鉛、エチドロン酸カルシウム、エチドロン酸メラミン等のホスホン酸塩、モリブデン酸亜鉛等のモリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩、バナジン酸塩、ホウ酸塩、クロム酸塩、鉛酸塩、ケイ酸塩等の塩類顔料、窒化ケイ素、ガラスビーズ、リン鉄粉、その他フタロシアニン、キナクリドンなどの耐熱性有機顔料等も代表的なものとして挙げられる。これら

顔料の平均粒径は、 $30\mu m$ 以下、好ましくは、 $25\mu m$ 以下が適当であり、 $30\mu m$ を越えると、塗膜がボラスな膜となりや易くなる。塗膜形成成分として必要に応じて配合される改質樹脂としては、キシレン樹脂や、石油樹脂、クマロン樹脂、ケトン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

【0021】これら塗膜形成成分を溶解もしくは分散させるために配合される溶剤としては、例えば、トルエンや、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、水等が代表的なものとして挙げられる。本発明の塗料は、以上説明した成分から構成されるが、その配合割合は、塗膜形成成分中、結合剤(A)は、5～20重量%、好ましくは6～15重量%、亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末(B)は、50～90重量%、好ましくは60～85重量%、顔料(C)は、1～40重量%、好ましくは5～30重量%が適当である。

【0022】なお、結合剤(A)の量が前記範囲より少ないと、本来の塗膜の物理的、化学的特性が発揮されず、逆に多いと相対的に亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末(B)、顔料(C)の量が少なくなり、摩擦係数0.40以上の塗膜が得られにくくなるので好ましくない。また、亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末(B)の量が前記範囲より少ないと、防食性が低下し、逆に多いと相対的に結合剤(A)、顔料(C)の量が少なくなり、各種塗膜特性が低下するため好ましくない。また、顔料(C)の量が前記範囲より少ないと、摩擦係数0.40以上の塗膜が得られにくくなり、逆に多いと相対的に亜鉛末(B)の量が少なくなり、防食性が低下するため好ましくない。塗料中の溶剤の配合割合は、塗装作業性等を考慮し、任意の量とすることが可能であるが、通常5～30重量%（即ち、塗料固形分70～95重量%）、好ましくは10～20重量%とするのが、後述する膜厚が得られやすいので望ましい。

【0023】次に本発明の鋼材部材の接合法について説明する。本発明でいう鋼材部材は、倉庫や、個人住宅、店舗等の小型建築物やビル等の大型建築物、更には橋梁、道路橋、タンク等の各種屋外鋼構造物に適用される\*

(配合成分単位：部)

塗料配合成分 主剤成分	実施例					
	1	2	3	4	5	6
ポリウレタン樹脂溶液 注1)	17.0					10.0
アルキッド樹脂溶液 注2)		17.0				
ポリエステル樹脂溶液 注3)			10.0			
アクリル樹脂溶液 注4)				17.0		

\* 鋼材部材である。高力ボルト摩擦接合法にて接合される前のこれら鋼材部材の表面を除錆等の表面処理をした後、前述の塗料を鋼材部材全面に塗布する。塗布個所は鋼材部材の接合部のみの塗布でもよいが、鋼材部材を接合し、組立てた後、接合部以外の個所にも同様の塗料を塗布する必要があるので、鋼材部材を接合する前に接合部も含め全面に塗布するのが望ましい。塗布手段としては、例えば、スプレー塗装や、ハケ塗装等の従来から公知の各種塗布手段が採用可能である。

10 【0024】得られる塗膜の乾燥膜厚は、 $5\sim300\mu m$ 、好ましくは $30\sim150\mu m$ であることが適当である。膜厚が前記範囲より薄いと、長期防食性が低下するばかりでなく、摩擦係数も低下し、逆に厚いと塗膜の乾燥性等が低下するため好ましくない。鋼材部材に塗布した塗料を乾燥させた後、鋼材部材を接合、組立て、各種鋼構造物が構築される。組立られた鋼材部材は、通常のエポキシ樹脂系塗料や、ポリウレタン樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、塩化ゴム系塗料、フッ素樹脂系塗料等の防食塗料を塗装して仕上げられる。特に、橋梁や、タンク等の屋外鋼構造物に対しては、エポキシ樹脂系下塗塗料塗装→(ポリウレタン樹脂系中塗塗料塗装)→ポリウレタン樹脂系上塗塗料塗装、エポキシ樹脂系下塗塗料塗装→(ポリウレタン樹脂系中塗塗料塗装)→フッ素樹脂系上塗塗料塗装等の塗装系で重防食塗装仕上げするのが望ましい。

20 【0025】  
【実施例】以下、本発明について、実施例により更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」、「%」は重量基準で示す。

30 実施例1～6及び比較例1～4  
以下の表1に示す主剤成分及び硬化剤成分を塗装直前に分散、混合し、塗料を調製した。各塗料をプラスト処理鋼板(鉄グレードISO Sa 2.5)に乾燥膜厚が表1に示す通りとなるようにスプレー塗布し、10日間自然乾燥させた。得られた塗板につき、摩擦係数測定、耐塩水噴霧性及び上塗塗料をミストコートなしで直接塗り重ねた時の塗膜外観の各試験を行ない、その結果を表1の下欄に示した。

40 【0026】  
【表1】

表1

(配合成分単位：部)

塗料配合成分 主剤成分	実施例					
	1	2	3	4	5	6
ポリウレタン樹脂溶液 注1)	17.0					10.0
アルキッド樹脂溶液 注2)		17.0				
ポリエステル樹脂溶液 注3)			10.0			
アクリル樹脂溶液 注4)				17.0		

11		12
フッ素樹脂溶液 注5)		17.0
アルキルシリケート加水分解縮合物		20.0
注6)		
亜鉛末(A) 注7)	75.0	75.0
亜鉛末(B) 注8)		75.0
75.0	75.0	70.0
顔料		
酸化ケイ素 注9)	14.0	14.0
炭酸カルシウム 注10)		14.0
14.0	20.0	
溶剤		
キシレン	10.0	10.0
硬化剤成分		
MEKPO 注11)		0.6
Oc-Co 注12)	0.3	0.3
変性脂肪族ポリアミン溶液		6.0
注13)		
乾燥膜厚(μm)	100	90
70	65	95
塗膜性能	80	
摩擦係数	0.49	0.47
上塗り塗膜外観 注14)	異常	異常
なし	なし	異常
なし	なし	異常
耐塩水噴霧性 注15)	なし	なし
サビ	10	10
フクレ	10	10
10	10	10

【0027】

\* \* 【表2】

表1(続き)

	比較例			
塗料配合成分	1	2	3	4
主剤成分				
ポリウレタン樹脂溶液 注1)	17.0		2.8	17.0
アルキッド樹脂溶液 注2)		17.0		
アルキルシリケート加水分解縮合物			32.0	
注6)				
亜鉛末(A) 注7)	34.0	89.0		75.0
亜鉛末(B) 注8)			65.0	
顔料				
酸化ケイ素 注9)			21.0	14.0
炭酸カルシウム 注10)		55.0		
溶剤				
キシレン	10.0	10.0		10.0
硬化剤成分				
MEKPO 注11)				
Oc-Co 注12)		0.3		
変性脂肪族ポリアミン溶液			2.0	
注13)				
乾燥膜厚(μm)	100	90	80	10
塗膜性能				
摩擦係数	0.40	0.36	0.37	0.35
上塗り塗膜外観 注14)	異常	異常	発泡	異常
なし	なし	あり		なし
耐塩水噴霧性 注15)				

13	14
サビ	6 10 10 6
フクレ	10 10 10 10

注1) 武田薬品社製商品名「タケネート M402」  
 注2) 日立化成工業社製商品名「タルキッド X633X」  
 注3) 大日本インキ化学工業社製商品名「ポリライト CN-203」  
 注4) 三菱レイヨン社製商品名「ダイヤナール LR 469」  
 注5) 旭硝子社製商品名「ルミフロン 810」  
 注6) 日本合成ゴム社製商品名「B-102」  
 注7) 平均粒径4.0 μm、2 μm以上の粉末85%  
 注8) 平均粒径7.3 μm、2 μm以上の粒末95%  
 注9) 平均粒径4.2 μm、モース硬度7.0  
 注10) 平均粒径3.0 μm、モース硬度3.0  
 注11) メチルエチルケトンパーオキシド  
 注12) 5%オクチル酸コバルト  
 注13) 三和化学社製商品名「サンマイド E-1001S」ポリアミンのアミン価100  
 注14) 塗板表面にエポキシ樹脂塗料（大日本塗料社製商品名「エポニックス #30シタヌリサビ色」）をキシレンとブタノールの（1:1）からなる混合溶剤で3%希釈したものを乾燥膜厚30 μmになるようにスプレー塗装し、1日間自然乾燥させた後の塗膜外観を目視評価した。  
 注15) 塗膜をクロスカットし、塩水噴霧試験1500時間を行い、ASTM判定基準で評価した。

表1からも明らかの通り、本発明の塗料である実施例1～6では、いずれも摩擦係数が0.40以上であり、また防食性も優れ、ミストコートなしで上塗塗装しても良好なる塗膜が得られた。一方、亜鉛粉末量が少ない比較例1、膜厚のうすい比較例4では、防食性が劣っていた。また、顔料を含有しない比較例2では、摩擦係数が低かった。また、無機系結合剤が過剰（92%）の比較例3では、上塗塗膜に多くの発泡が認められた。

## 【0028】

【発明の効果】本発明の方法によれば、鋼材部材を高力ボルト摩擦接合法にて接合せしめた際の部材の接合面を摩擦係数0.40以上にすることが可能であり、更に、本発明の塗料は、従来の無機ジンクリッヂ塗料で採用すべき高度なケレンが不要であり、また、ポーラスな膜となるので防食塗料を塗り重ねる際、予めミストコートを必要とせず、そのため作業工程が短縮でき、塗装効率\*

\*が向上する。

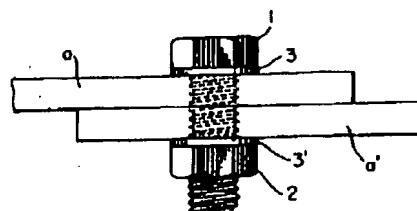
## 30 【図面の簡単な説明】

【図1】高力ボルト摩擦接合部を示す図である。

## 【符号の説明】

- a, a' 鋼材部材
- 1 高力ボルト
- 2 ナット
- 3, 3' フッシャー

## 【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 09 D 167/00		C 09 D 167/00
167/08		167/08
175/04		175/04